Über den

Dampfdruck fester Körper

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. MED. BAT. BIBL.

vorgelegt

von

Gustav Niederschulte

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Dezember 1901

Braunschweig

Druck von Friedrich Vieweg und Sohn

1903

51

Über den Dampfdruck fester Körper bei niedrigen Temperaturen.

Über die Dampfdrucke der Flüssigkeiten sowie diejenigen der Lösungen liegen eine grofse Reihe von Untersuchungen vor. Die hohe praktische Bedeutung, welche nach der Erfindung der Dampfmaschine eine genaue Kenntnis der Abhängigkeit des Dampfdruckes des Wassers von der Temperatur besafs, veranlafste eine grofse Zahl experimenteller Untersuchungen, unter denen u. a. die klassischen Arbeiten von Regnault und Magnus das gröfste Interesse in Anspruch nehmen. Entsprechende Beobachtungen wurden alsdann bei anderen Flüssigkeiten angestellt. Das Ziel dieser Arbeiten und der sich anschliefsenden, aus dem gewonnenen umfangreichen Zahlenmaterial allgemeine Beziehungen einerseits über die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur, andererseits von der chemischen Zusammensetzung zu entdecken, wurde jedoch nicht erreicht. Es gelang zwar, Interpolationsformeln aufzustellen, bei denen teils der Druck, teils die Temperatur als logarithmische oder Exponentialfunktion auftrat und bei welchen sich eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ergab. Diese Übereinstimmung ist allerdings nicht überraschend, wenn man erwägt, dafs diese Formeln meist mehrere Konstanten enthalten, die aus den Beobachtungswerten berechnet werden müssen.

Auch durch die teils aus dem Beobachtungsmaterial, teils von theoretischen Gesichtspunkten aus aufgestellten Gesetze von Dalton[1]), Dühring[2]), Winkelmann[3]), Ramsay u. Young[4]), Barus[5]), Bertrand[6]) u. a. wurde das Problem nicht gelöst. Am brauchbarsten hat sich die Dupré-Rankinesche[7]) Formel erwiesen. Beide Forscher gingen hierbei von der von Clausius aufgestellten Formel aus:

$$\varrho = T \frac{dp}{dT} (s - \sigma),$$

---

[1]) Dalton, Mem. of the litt. and phil. Soc. of Manchester **5**, 1801. — [2]) Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig 1887, S. 70. — [3]) Winkelmann, Wied. Ann. **9**, 1880. — [4]) Ramsay und Young, Phil. Mag. **21**, 1886. — [5]) Barus, Phil. Mag. **29**, 1890. — [6]) Bertrand, Compt. rend. **104**, 1887, S. 1568. — [7]) Dupré, Théorie mécanique de la chaleur, Paris 1869. Rankine, Phil. Mag. **31**, 1886.

wo ϱ die Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur, p der Druck, s das specifische Volumen des Dampfes und σ das der Flüssigkeit bedeutet. Vernachlässigt man σ gegen s und führt für s seinen Wert aus dem Boyle-Mariotteschen Gesetz ein, also $s = \frac{RT}{p}$; nimmt man ferner an, dafs ϱ eine lineare Funktion der Temperatur ist, also $\varrho = \alpha - \beta T$, so ergiebt sich:

$$\frac{RT^2}{p}\frac{dp}{dT} = \alpha - \beta T \quad \text{oder} \quad \frac{dp}{p} = \frac{dT}{RT^2}(\alpha - \beta T).$$

Durch Integration ergiebt sich dann:

$$\log p = -\frac{\alpha}{RT} - \frac{\beta}{R}\log T + A.$$

Bezeichnet man nun $\frac{\alpha}{R}$ mit B und $\frac{\beta}{R}$ mit C, so erhält man die Dupré-Rankinesche Formel:

$$\log p = A - \frac{B}{T} - C\log T.$$

Aus derselben kann man, ohne die Konstanten zu kennen, einige Beziehungen ableiten. Für den Fall, dafs der Dampfdruck 0 ist, ergiebt sich:

$$-\infty = A - \frac{B}{T} - C\log T.$$

Diese Gleichung wird für $T = 0$ befriedigt, demnach ist $t = -273$, d. h. die Verdampfungsgrenze liegt erst beim absoluten Nullpunkt.

Den Maximaldruck von p erhalten wir durch Differentiation:

$$\frac{dp}{dT} = +\frac{Bp}{T^2} - \frac{Cp}{T} = 0.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$T = \frac{B}{C}.$$

Dieser Wert müfste der kritischen Temperatur entsprechen; den zugehörigen Druck können wir aus der Formel berechnen. Zu diesem Schlufs ist auf etwas andere Weise auch del Lungo[1]) gekommen, der diese Beziehung noch dadurch zu stützen suchte, dafs für die kritische Temperatur die Verdampfungswärme

$$r = AR(B - CT)$$

den Wert 0 erhält. Dann ergiebt sich gleichfalls:

$$T = \frac{B}{C}.$$

---

[1]) Del Lungo, Wied. Ann. 42, 1891, S. 344.

Die vorstehenden Überlegungen würden strenge giltig sein, wenn die Dupré-Rankinesche Formel ein Naturgesetz darstellte. Wie aber von Juliusberger[1]) bewiesen wurde, hat die Formel, da die Werte der Konstanten vielfach der Theorie widersprechen, in der Fassung, wie sie von Dupré-Rankine aufgestellt worden ist, keine unbegrenzte theoretische Giltigkeit. Dafs dies richtig ist, ergiebt sich auch daraus, dafs der Wert der Konstanten C für manche Stoffe negativ ist und sich infolgedessen kein Maximum, sondern ein Minimum ergiebt. Aus diesen Gründen wurde auch davon abgesehen, die kritischen Temperaturen der von mir untersuchten Substanzen nach obiger Formel zu berechnen.

Auch bei festen Körpern finden wir die Eigenschaft des flüssigen Zustandes der Materie wieder, nämlich Dämpfe abzugeben. Wir erkennen dies an dem vielen festen Körpern eigentümlichen Geruch, den auch einige Metalle besitzen; ferner führt die Beobachtung, dafs selbst bei andauernder Kälte eine dünne Eisdecke allmählich verschwindet, zu der gleichen Erkenntnis. Es liegen jedoch erst von Faraday[2]) Versuche nach dieser Richtung vor. Er brachte ein kleines Stückchen Kampfer in eine Röhre, die er zuschmolz. Bei der Erniedrigung der Temperatur an dem zugeschmolzenen Rohrende stellte er nach einigen Tagen fest, dafs sich an der kalten Wand kleine Krystalle angesetzt hatten. Versuche mit anderen Substanzen führten zu dem gleichen Ergebnis. So überliefs er im Jahre 1826 einige feste Körper, u. a. Quecksilberchlorid, in verschlossenen Gefäfsen sich selbst und fand nach Verlauf mehrerer Jahre am Stopfen einer Flasche, die diese Substanz enthielt, kleine Krystalle sublimiert. Hierdurch war die Flüchtigkeit dieser Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur erwiesen. Untersuchungen rein qualitativer Art liegen noch von Elsner[3]), Demarcay[4]), Moissan[5]) und besonders von Spring[6]) vor, dessen Arbeit „Über die Möglichkeit des Gaszustandes für gewisse Metalle bei einer unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur“ interessante Aufschlüsse über die Verdampfung von Metallen liefert.

Quantitative Untersuchungen wurden erst viel später angestellt, und zwar weil zunächst wohl die Dampfdrucke flüssiger Körper das Interesse mehr in Anspruch nahmen und sich auch bei der Übertragung der bei Flüssigkeiten benutzten Methoden auf feste Körper Schwierigkeiten entgegenstellten. Man hat im wesentlichen vier Methoden zur Verfügung.

Die statische Methode besteht bekanntlich in der Messung der

---

[1]) Juliusburger, Ann. d. Phys. **3**, 1900, S. 618. — [2]) Faraday, Experimental recherches **57**, Quart. Journ. of Sc. **10**, 354. Experimental recherches **203**, Royal Inst., 4. Mai 1826. Experimental recherches **212**, Royal Inst. 1830. — [3]) Elsner, Journ. f. prakt. Chemie **99**, 257. — [4]) Demarcay, Compt. rend. **95**, 183. — [5]) Moissan, Zeitschr. für anorg. Chemie **11**, 298. — [6]) Spring, Zeitschr. für anorg. Chemie **1**, 240. Zeitschr. für phys. Chemie **15**, 65.

Differenz zweier Barometerstände, die dadurch entsteht, dafs in dem Vakuum des einen Barometers sich die zu untersuchende Substanz befindet, deren Dampf auf die Quecksilbersäule einen der Versuchstemperatur entsprechenden Druck ausübt, während das zweite Barometer den herrschenden Luftdruck anzeigt. Diese Methode ist nur für verhältnismäfsig beträchtliche Dampfdrucke anzuwenden. Durch die neueren Arbeiten von Ramsay und Young, Kahlbaum, Tammann [1]) u. a. hat sich herausgestellt, dafs diese Methode nur sehr schwer einigermafsen genaue Resultate liefert, namentlich weil geringe Verunreinigungen die Dampfdrucke der reinen Substanz aufserordentlich beeinflussen.

Die dynamische Methode beruht darauf, dafs man diejenige Temperatur ermittelt, bei welcher der Druck des Dampfes einen bestimmten Druck eben zu überwinden vermag, was man daran erkennt, dafs die Flüssigkeit siedet; daher nennt man diese Methode auch die Siedepunktsmethode. Dieselbe ist in neuerer Zeit wohl am meisten angewendet worden. Für feste Körper liegen Bestimmungen nach derselben von Ramsay und Young [2]) vor. Die zu untersuchende Substanz wurde in einem Siedegefäfs geschmolzen und das Thermometer in die Flüssigkeit eingesenkt. Beim Erkalten bildet sich um die Thermometerkugel eine feste Schicht. Das Siedegefäfs wurde alsdann mit der Luftpumpe verbunden. Beim Erwärmen zeigt dann die Konstanz des Thermometers an, dafs die Substanz siedet. Auf diese Weise haben Ramsay und Young eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, jedoch erreichen ihre Ergebnisse nicht die wünschenswerte Genauigkeit. Stelzner [3]) ist es kürzlich gelungen, diese Methode so zu modifizieren, dafs sich für nicht zu kleine Druckwerte gute Resultate ergaben. In einer weiten Röhre, die im Innern mit einem Siedemantel zur Aufnahme des Thermometers versehen war, befand sich die zu untersuchende Substanz. An diese Röhre schlofs sich senkrecht eine dünne Glasröhre an, die in ein weiteres Rohr überging. Dieser Apparat wurde an die Luftpumpe angeschlossen und in einem Ofen aus Eisenblech erhitzt. Im Moment der Sublimation schiefst dann ein Teil der Substanz durch die enge Röhre in die weitere; zugleich bleibt das Thermometer konstant. Aus den Ablesungen am Thermometer sowie aus der Differenz der von Manometer und Barometer angezeigten Drucke ergiebt sich unmittelbar der Dampfdruck bei der Beobachtungstemperatur.

Die Isothermen- oder isentropische Methode gründet sich auf die Untersuchungen über die Giltigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes, welches nach unseren Beobachtungen für ungesättigte Dämpfe sehr nahezu zutrifft. In dem Moment, wo der Dampf gesättigt ist, also sich kondensiert, hört aber die Giltigkeit des Mariotteschen

[1]) Tammann, Wied. Ann. 32, 1887, S. 683. — [2]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 1884. — [3]) Stelzner, Inaug.-Diss. Erlangen 1901.

Gesetzes auf, die beobachtete Kurve geht aus einer hyperbelförmigen in eine gerade Linie über und dem Knickpunkte entspricht der gesättigte Dampf. Diese Methode liefert namentlich bei hohen Temperaturen sehr gute Werte. Sie wurde hauptsächlich von Ramsay und Young und von Battelli[1]) angewandt.

Eine weitere Methode beruht auf der Mitführung der verdampften Substanz durch einen Gasstrom. Regnault und Magnus haben nachgewiesen, dafs der Dampfdruck einer Flüssigkeit in einem mit einem indifferenten Gas erfüllten Raume dem Dampfdruck im leeren Raume nahezu gleich ist. Daraus hat Ostwald[2]) ein bequemes Verfahren abgeleitet, Dampfdrucke zu messen. Leitet man nämlich eine Gasmenge von bekanntem Volumen durch die Flüssigkeit, so kann man aus der fortgeführten Dampfmenge den Druck berechnen. Ist v das Volumen der Luft, g das Gewicht des Dampfes und m sein Molekulargewicht, so ergiebt sich der Druck aus der Gleichung:

$$p = \frac{RgT}{mv}.$$

Nach derselben Methode kann man auch die Dampfdruckerniedrigung bestimmen, welche durch aufgelöste Substanzen in dem reinen Lösungsmittel hervorgerufen wird. In ähnlicher Weise, allerdings ohne Luftstrom, liegt eine Anwendung des Princips von Müller-Erzbach[3]) vor. Er brachte in einen Exsikkator über Schwefelsäure eine Anzahl Röhrchen, von denen das eine Wasser, das andere die zu untersuchende Substanz enthielt. Die Diffusion des Wasserdampfes erfolgt unter diesen Umständen proportional dem Dampfdruck, proportional dem Querschnitt und umgekehrt proportional der Länge der Röhre. Sind nun alle Röhren von gleicher Form, so ist der Gewichtsverlust, den ihr Inhalt erfährt, proportional dem Dampfdruck desselben. Aus dem Gewichtsverlust der Substanz und dem, den reines Wasser erleidet, ergiebt sich durch Division der relative Dampfdruck des Salzes. Durch Multiplikation mit dem Dampfdruck des Wassers bei der Versuchstemperatur erhält man alsdann den Dampfdruck der Salzlösung.

Die ersten Messungen über den Dampfdruck fester Körper stammen von Regnault an Eis von — 32 bis 0°, er dehnte diese Beobachtungen alsdann noch auf festes und flüssiges Benzol und Bromäthyl aus. Mit diesen Untersuchungen wollte er die Frage lösen, ob der Übergang eines festen Körpers in den flüssigen Zustand einen Einfluſs auf den Druck des darüber stehenden Dampfes habe. Als er nun aus seinem Beobachtungsmaterial die Kurven für den festen und flüssigen Zustand konstruierte, erhielt er einen kontinuierlichen Kurvenzug, er glaubte

---

[1]) Battelli, Graetz. Phys. Revue, Bd. 1 u. 2. — [2]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1893, S. 135—136. — [3]) Müller-Erzbach, Wied. Ann. **23**, 607, 1884; **25**, 357, 1885; **26**, 409, 1885; **27**, 623, 1886.

daher den Satz aussprechen zu können, dafs bei dem Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand keine Diskontinuität in der Dampfdruckkurve auftrete.

Dagegen wies Kirchhoff[1]) und unabhängig von ihm W. Thomson[2]) auf Grund einiger Sätze der mechanischen Wärmetheorie nach, dafs der Dampfdruck einer Substanz im festen Zustande kleiner sein mufs als im flüssigen und dafs erst im Schmelzpunkte beide übereinstimmen. Der erstere zeigte auch, dafs die Kurven Regnaults einen solchen Knick andeuteten. Später sind von Ramsay und Young[3]) diese Versuche beträchtlich ausgedehnt worden, die ebenso wie die Untersuchungen von Fischer[4]) und Ferche[5]) die Schlufsfolgerungen Kirchhoffs bestätigten.

Weitere quantitative Untersuchungen über den Dampfdruck fester Körper, und zwar krystallwasserhaltiger Salze, sind von Debray[6]), G. Wiedemann[7]), Pareau[8]), Müller-Erzbach, Lescoeur[9]) u. a. angestellt worden. Zweck dieser Arbeiten war, die Dissociationsspannungen zu messen und deren Konstanz zu erweisen.

Bei Temperaturen von 200 bis 1200° hat alsdann Barus[10]) Schwefel, Zink, Kadmium und Wismut mit Hilfe eines Thermoelements untersucht. Aufserdem liegen noch Beobachtungen von Richter[11]), Stelzner[12]), Allen[13]) und Arctowski[14]) vor, auf die ich im Laufe meiner Arbeit noch ausführlich zurückkommen werde.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann habe ich es nun unternommen, die Dampfdrucke einiger fester Körper — anorganischer und organischer — bei Temperaturen zu untersuchen, bei denen die Dampfdrucke noch klein sind. Die Untersuchung erstreckt sich zunächst auf Naphtalin und Kampher. Alsdann wurden untersucht:

Quecksilberchlorid,
Quecksilberbromid,
Quecksilberjodid,
Quecksilberchlorür,
Jod,
Benzoesäure,
Anthracen,
Arsenige Säure.

---

[1]) Kirchhoff, Pogg. Ann. **103**, 1858. — [2]) Thomson, J. Trans. of Royal Soc. of Edinburgh 1851. — [3]) Ramsay u. Young, Phil. Trans. 1884. — [4]) Fischer, Wied. Ann. **28**, 400, 1886. — [5]) Ferche, Wied. Ann. **44**, 265, 1891. — [6]) Debray, Compt. rend. **66**, 194, 1868. — [7]) Wiedemann, Pogg. Jubelb. 474, 1874. — [8]) Pareau, Wied. Ann. **47**, 1877. — [9]) Lescoeur, Compt. rend. **96**, 1578. 1883. — [10]) Barus, Phil. Mag. (5) **29**, 141, 1890. — [11]) Richter, Berichte XIX, 1057—1060, 1838—1839. — [12]) Stelzner, Inaug.-Diss. Erlangen 1901. — [13]) Allen, Journ. of the chem. Soc. **1**, 1900, S. 400—416. — [14]) Arctowski, Zeitschr. für anorg. Chemie **7**, 1894, S. 167; **12**, 1896, S. 224, 417 u. 427.

Diese Substanzen waren teils von E. Merck-Darmstadt, teils von Dr. Schuchardt-Görlitz als chemisch rein bezogen.

Die Bestimmung der Dampfdrucke der Quecksilberhaloidsalze hat insofern ein besonderes Interesse, als diese Körper in elektrischen Entladungsröhren ganz aufserordentlich schöne Lichterscheinungen zeigen, und es von Interesse sein mufs, einmal nicht nur für elementare Gase, sondern auch für Verbindungen die Potentialgradienten zu bestimmen. Einen Wert können solche Bestimmungen aber nur dann haben, wenn man den Dampfdruck des untersuchten Körpers kennt.

Die Dampfdrucke des Jods und des Anthracens wurden bestimmt, da über die Dämpfe derselben quantitative Absorptionsmessungen ausgeführt werden sollen.

Methode.

Das Princip der zu den folgenden Messungen benutzten Methode ist bereits oben kurz beschrieben worden. Sie beruht auf der Mitführung der verdampfenden Substanz durch einen Luftstrom von bekanntem Volumen. Aus der Formel $p = \frac{R g T}{m v}$ ergiebt sich dann der Dampfdruck in Millimetern.

Versuche nach der Mitführungsmethode liegen in einer Form von Regnault[1]) für reines Wasser vor. Bei einer bestimmten Temperatur sättigte er ein bekanntes Luftvolumen mit Wasserdampf, trocknete dann jenes Luftvolumen mit Schwefelsäure und konnte aus der Gewichtszunahme derselben und den übrigen, aus den Beobachtungen sich ergebenden Daten den Dampfdruck berechnen. Auf die gleiche Weise suchte Tammann[2]) die Dampfdrucke wässeriger Salzlösungen zu bestimmen, konnte aber, wenigstens bei verdünnten Lösungen, zu keinen befriedigenden Ergebnissen gelangen. Diese Untersuchungen wurden alsdann von Walker[3]) wieder aufgenommen. Seine Bestimmungen beziehen sich jedoch nicht auf den Dampfdruck selbst, sondern auf die Dampfdruckverminderung. Der bei den Untersuchungen benutzte Apparat bestand aus drei Liebigschen Kugelapparaten, die untereinander verbunden waren, von denen der erste mit der Salzlösung, der zweite mit reinem Wasser, der dritte mit durch konzentrierte Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen gefüllt war. Der durch einen langsam hindurchtretenden Luftstrom entstehende Gewichtsverlust des zweiten Apparates, dividiert durch die Gewichtszunahme des dritten, ergiebt die relative Dampfdruckverminderung. Walker hat mit dieser Vorrichtung gute Resultate erzielt. Will und Bredig[4]), die dieselbe

---

[1]) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **15**, pag. 158, 1845. — [2]) Tammann, Wied. Ann. **33**, 322. — [3]) Walker, Zeitschr. für phys. Chemie **2**, 602, 1888. — [4]) Will u. Bredig, Berichte XXII, 1084, 1889.

Methode in etwas abgeänderter Form auf alkoholische Lösungen anwandten, konnten ihre Brauchbarkeit ebenfalls bestätigen.

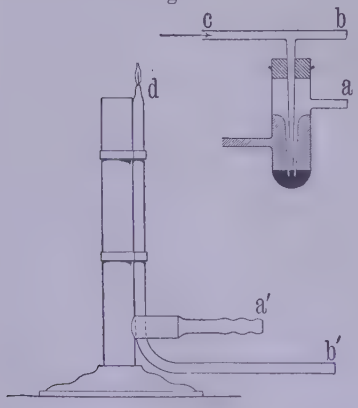
Für feste Körper, und zwar für Naphtalin und Kampfer, sind von R. Allen[1]) nach dieser Methode die Dampfdrucke selbst bestimmt worden; es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den von demselben Verfasser nach der statischen Methode erzielten Ergebnissen.

Versuchsanordnung.

Die Vorversuche sowie einige der endgiltigen erstreckten sich zunächst auf die Bestimmung des Dampfdruckes bei Temperaturen unter 100°.

Zu diesem Zwecke wurde in einem grofsen Wasserbade, dessen Temperatur durch einen Thermostaten und mit Hilfe eines durch einen kleinen Elektromotor bewegten Rührers bis auf $^1/_2{}^0$ konstant gehalten werden konnte, die zu untersuchende Substanz in einem weiter unten beschriebenen Apparat auf die Temperatur des Bades gebracht. Zur Erwärmung desselben diente ein Bunsenbrenner, an dem ein umgebogenes, oben verengertes Kupferrohr befestigt war. Der Bunsenbrenner (Fig. 1) war bei a' mit a, das Kupferrohr bei b' mit b mit dem Regulator des Thermostaten durch Gummischläuche verbunden. Durch c trat das Gas sowohl in die Leitung aa', als auch in die Leitung bb'. Der Gummischlauch bb' war durch eine Klemme so zusammengedrückt, dafs beim Anzünden bei d stets eine kleine Flamme brannte. Sie entzündete den Bunsenbrenner, sobald der Quecksilberfaden im Regulator des Thermostaten dem Gas den Zutritt gestattete. Beobachtungen mit dieser Vorrichtung ergaben eine bessere Wirksamkeit, als eine einfache, an den Thermostaten angeschlossene Gasflamme, da der lästige Rufs, der sich an dem Boden des Wasserbades bei Benutzung letzterer ansetzt und die schnelle Erwärmung des Wasserbades infolge der schlechten Wärmeleitung des Rufses verhindert, fortfällt.

Fig. 1.

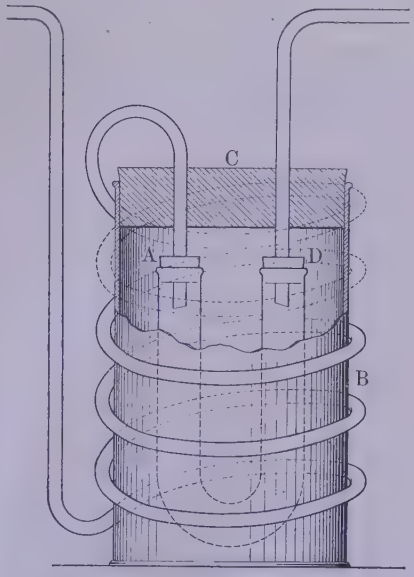


Zur Sättigung diente atmosphärische Luft, die vor ihrem Eintritt in den Apparat durch Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Die getrocknete Luft trat dann, um sie auf die Temperatur des Bades zu bringen, durch ein Schlangenrohr aus Kupfer

[1]) Allen, Journ. of the chem. Soc. **1**, 1900, S. 400—416.

bei A in eine U-Röhre, die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt war. Diese Röhre (Fig. 2) befand sich in einem cylindrischen Gefäfs B, das durch einen grofsen Gummistopfen bei C verschlossen war. Durch diesen Gummistopfen war die Kupferschlange hindurchgeführt und mit Hilfe eines kleinen Gummistopfens in der U-Röhre befestigt. Der Abzug der mit dem Dampf der Substanz gesättigten Luft geschah durch ein Glasrohr, das mit einem kleinen Stopfen bei D an der Röhre befestigt war und durch den grofsen Stopfen hindurchging. Durch diese Vorrichtung wurde vermieden, dafs Feuchtigkeit von aufsen in die Röhre eindrang. Um sich davon zu überzeugen, dafs die Luft wirklich trocken war, wurde geglühtes Calciumchlorid in den Apparat gebracht und vor und nach dem Durchleiten getrockneter Luft gewogen. Eine Gewichtszunahme wurde nicht bemerkt.

Fig. 2.



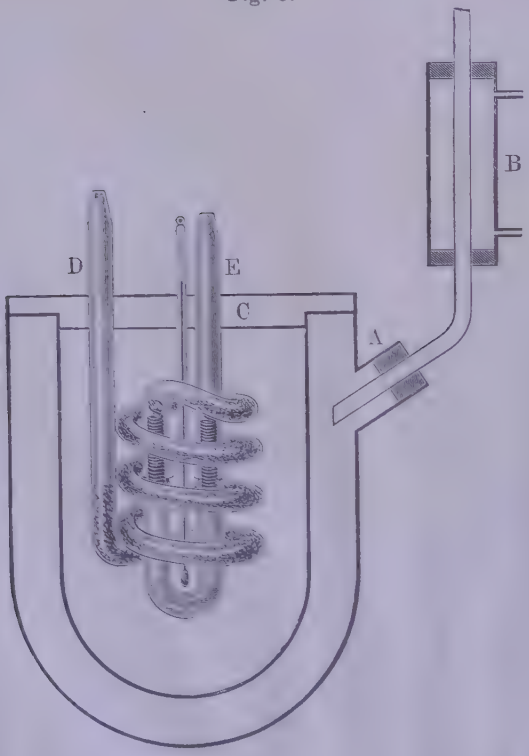
Es wurden nun Beobachtungen angestellt, ob die durch die Röhre geleitete Luft wirklich die Temperatur des Bades annahm. Zu diesem Zwecke wurde in das Zu- und Abführungsrohr mit Hilfe eines Gummistopfens ein Thermometer eingesetzt und dessen Temperatur mit der Temperatur des Bades verglichen. Es zeigte sich, dafs die hindurchgeleitete Luft genau die Temperatur des Bades annahm.

Von der Abzugsröhre führte die Leitung durch ein Glasrohr zum Aspirator. Zunächst diente eine Wasserstrahlpumpe als Aspirator und ein (nasser) Gasmesser zur Messung des hindurchgeleiteten Luftvolumens. Da jedoch die Leistung der Wasserstrahlpumpe mit dem Druck in der Leitung stark variierte, und auch der benutzte Gasmesser das Volumen nicht genügend genau anzeigte (es ergab sich stets ein zu kleines Volumen), so wurde ein Aspirator mit konstantem Druck nach dem Princip der Mariotteschen Flasche aus Zinkblech konstruiert. Am Boden des im oberen Teile kegelförmigen, dann cylindrischen und darauf konisch nach unten zulaufenden Gefäfses befand sich der Ablauf. Um stets einen konstanten Druck zu erzielen, war ein bis zum unteren Teile des Gefäfses reichendes Glasrohr durch einen Gummistopfen an der Spitze befestigt. Eine zweite Öffnung diente zur

Füllung des Gefäfses. Seitlich war ein Wasserstandsrohr angebracht. Das Volumen des Gefäfses wurde von fünf zu fünf Litern an dem Wasserstandsrohr durch Marken mit Hilfe einer geeichten Mefsflasche von 1000 ccm Inhalt festgelegt.

Da die Dampfdrucke unter 100° meist sehr klein waren und eine Vergleichung der Resultate mit den Ergebnissen anderer Beobachter bei diesen niedrigen Temperaturen nicht angestellt werden konnten, so wurde die Untersuchung auf höhere Temperaturen ausgedehnt. Zu diesem Zwecke wurden Salzlösungen und zwar $CaCl_2$-Lösungen angewandt. In einem eisernen Topf wurde der oben beschriebene Apparat in die Salzlösung eingesetzt und der Topf durch einen dicht schliefsenden Deckel verschlossen. Dieser Deckel besafs drei Öffnungen, durch

Fig. 3.



welche das Zu- und Abführungsrohr sowie das Thermometer gesteckt wurden. Das Bad wurde stets auf der Siedetemperatur erhalten und hielt die Temperatur stundenlang konstant. Der Gummistopfen des Apparates wurde jedoch von den Lösungen so stark angegriffen, dafs derselbe nicht auf die Dauer dicht abschlofs. Das Gefäfs mufste da-

her unter Vermeidung von Gummidichtungen verändert werden. Der Apparat wurde nunmehr ganz aus Glas konstruiert.

Eine Glasspirale wurde mit Kupferspänen gefüllt, an diese schlofs sich mit Hilfe eines Kahlbaumschen Quecksilberschliffes die U-Röhre an. Das Abführungsrohr war ebenfalls mit einem solchen Schliff an der U-Röhre befestigt. An die Zu- und Abführungsröhre sowie an die U-Röhre waren Glasnasen angeschmolzen, die durch Federn aus Stahl verbunden waren, so dafs die Schliffe fest aneinander gepreſst wurden.

Obwohl nun Versuche bis 150° ausgeführt werden konnten, so zwang doch der häufige Bruch der Schliffe, der durch die beim Hineinsenken bezw. Herausheben des Apparates auftretende Temperaturänderung veranlafst wurde, auch von dieser Versuchsanordnung abzugehen.

Daher wurden Luftbäder angewendet, die durch den Dampf siedender Flüssigkeiten auf einer bestimmten konstanten Temperatur erhalten wurden. Das Luftbad bestand aus einem Gefäfs aus Kupfer mit doppelten Seitenwänden und doppeltem Boden, wie es V. Meyer angegeben hat. Dieses Gefäfs (Fig. 3) besafs bei *A* eine Öffnung, in der mittels eines dicht schliefsenden Korkes ein Rückflufskühler angebracht war. Da sich solche aus Glas bei höheren Temperaturen nicht bewährten, so wurde ein Messingrohr eingesetzt, um welches eine cylindrische Glasröhre *B* mit zwei Korken befestigt war, an der sich oben und unten Öffnungen für das ein- und austretende Kühlwasser befanden. Das Luftbad wurde mit einem dicht schliefsenden, doppelten Deckel *C* aus Kupfer verschlossen, der oben und unten mit Asbest ausgefüllt war. Dieser Deckel enthielt drei Öffnungen, in die das Zu- und Abführungsrohr des Apparates *D* und *E*, sowie das Thermometer befestigt wurden. Die U-Röhre wurde bei diesen endgiltigen Bestimmungen mit dicht schliefsenden Schliffen, die noch durch Federn aus Stahl fest aneinandergepreſst wurden, an der Glasspirale und dem Abzugsrohr befestigt.

Um Konvektionsstörungen nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde der Raum im Innern des Kupfergefäfses mit Asbest ausgefüllt, ebenso war das Gefäfs aufsen mit Asbestpappe umwickelt.

Als Siedeflüssigkeiten dienten: Wasser, Toluol, Xylol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol, Cumol und Anilin. Zur Füllung genügten 10 bis 15 ccm der Flüssigkeit.

Vor der Einführung einer anderen Siedeflüssigkeit wurde das Luftbad, um es zu reinigen, auf 200° erhitzt.

Die Temperatur des Bades hielt sich mehrere Stunden lang konstant.

Korrektionen.

I. Da der Dampfdruck mit der Temperatur stark wächst, so war es nötig, die zur Verwendung kommenden Thermometer genau zu eichen.

Es wurden benutzt:

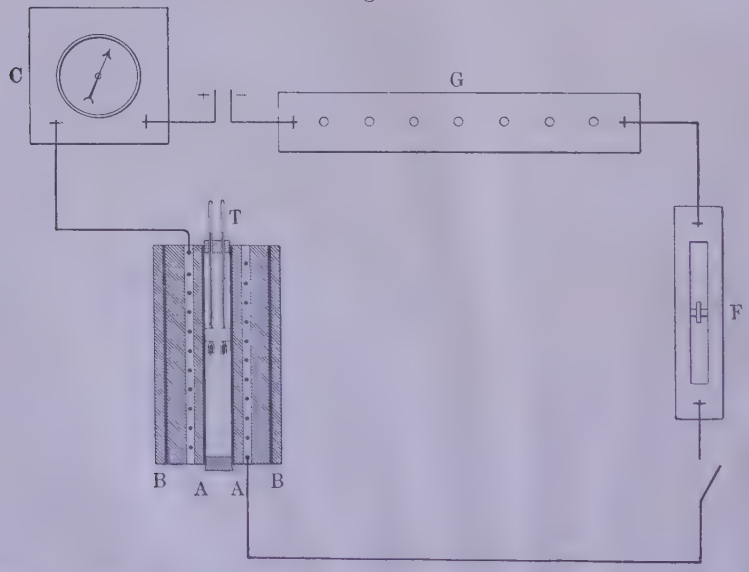
1	Einschlufsthermometer	von	0	bis	50^0	in $^1/_{10}{}^0$ geteilt.
1	„	„	0	„	100^0	„ $^1/_5{}^0$ „
1	Stabthermometer	„	0	„	360^0	„ $^1/_1{}^0$ „
1	„	„	0	„	400^0	„ $^1/_1{}^0$ „

Die Einschlufsthermometer wurden mit einem von der Physikal.-Techn. Reichsanstalt geprüften Thermometer im Wasserbade verglichen. Eine Fadenkorrektion brauchte bis 60^0 nicht angebracht zu werden, da bis zu dieser Temperatur die Thermometer bis zur abgelesenen Temperatur in das Wasserbad hineintauchten, oberhalb dieser Temperatur wurde der Fehler nach der Formel

$$\frac{n\,(T - t)}{6300},$$

wo n die Anzahl der Grade, T die Temperatur des Bades, t die Temperatur des Quecksilberfadens bedeutet, berechnet. Die Temperatur des Quecksilberfadens wurde mit Hilfe eines kleinen, in halber Höhe

Fig. 4.



des herausragenden Quecksilberfadens befestigten Thermometers gemessen. Die auf diese Weise ermittelten Abweichungen wurden bei den Versuchen berücksichtigt.

Die Eichung der Stabthermometer geschah mit Hilfe eines elektrischen Ofens (Fig. 4).

Derselbe bestand aus zwei Messingröhren A und B, die durch dicke Asbestwickelungen voneinander isoliert waren. Um den inneren

Messingcylinder war Konstantandraht isoliert herumgewickelt. Oben und unten waren die Messingröhren durch Asbestdeckel abgeschlossen. Das eine Ende des Konstantandrahtes war mit einem Ampèremeter C verbunden, an dieses schlofs sich von der Stromquelle aus ein Glühlampenwiderstand G und ein Rheostat F an. Das andere Ende des Konstantandrahtes war durch einen Ausschalter mit dem Rheostaten verbunden. Die Stabthermometer T wurden mit dem geprüften Thermometer durch einen Kork oben und unten fest verbunden und in den Ofen gesteckt. Der herausragende Faden wurde nach der bereits erwähnten Formel korrigiert. Die Ablesungen geschahen mit Hilfe eines Beobachtungsfernrohres.

II. Das zur Sättigung dienende, in feuchtem Zustande in dem Aspirator gemessene Luftvolumen wurde stets auf 0^0 und 760 mm Druck und auf Trockenheit reduziert nach der Formel:

$$v_0 = \frac{v_t\,(b_0 - e)}{(1 + 0{,}003\,670\,t)\,760},$$

wo b_0 der auf 0^0 reduzierte Barometerstand, t die Temperatur, e die zugehörige Maximaltension des Wasserdampfes, v_t das hindurchgeleitete Volumen bedeutet.

III. Bei einer streng durchgeführten Rechnung ist zu berücksichtigen, dafs für v_t nicht das Volumen der hindurchgeleiteten Luft allein, sondern dasselbe vermehrt um das (auf den gleichen Druck reduzierte) Volumen des Dampfes zu setzen ist. Diese Korrektion ergiebt sich leicht aus

$$pv = \frac{RgT}{m}$$

zu

$$v = \frac{RgT}{mb},$$

wo b der herrschende Barometerstand in Millimetern Quecksilber ist.

Die korrigierte Formel lautet demgemäfs:

$$p = 62\,290 \cdot \frac{gT}{m\left(v + 62\,290\,\frac{gT}{mb}\right)}.$$

Diese Korrektion wurde jedoch nur dann angewandt, wenn der Gewichtsverlust so grofs war, dafs sich bei der Berechnung ein kleineres Resultat (Unterschied in der zweiten Decimalstelle) ergab.

Gang der Versuche.

Nachdem das Bad auf die gewünschte Temperatur gebracht war, wurde die U-Röhre mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und gewogen. Alsdann wurde der Apparat zusammengesetzt und mit den Waschflaschen und dem Aspirator verbunden. Um eine möglichst

grofse Gewichtsdifferenz zu erhalten, wurde zunächst ein sehr grofses Luftvolumen hindurchgeleitet. Es stellte sich aber bald heraus, dafs sich alsdann in der zu untersuchenden Substanz ein Kanal bildete, durch den der Luftstrom, ohne sich zu sättigen, hindurchstrich. Auch verbot sich eine zu lange Dauer der Versuche aus dem Grunde, weil es nicht möglich war, die Temperatur, namentlich bei höheren Temperaturen, sehr lange Zeit ganz konstant zu halten. Es wurden daher stets 5000 bis 10 000 ccm in vier bis sechs Stunden hindurchgeleitet. War der Versuch beendet, so wurde der Apparat aus dem Bade herausgehoben und die Röhre gewogen. Aus dem Gewichtsverluste, dem reduzierten Luftvolumen und den in der Formel angeführten Grölsen ergab sich dann der Dampfdruck bei der Versuchstemperatur.

Die Ergebnisse wurden stets auf 10 000 ccm durchgeleiteter Luft umgerechnet. Für jede angeführte Temperatur wurden zwei Versuche angestellt, der angegebene Wert ist der Mittelwert beider Beobachtungen.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden zunächst einige Parallelmessungen zu den von R. Allen untersuchten Substanzen — Naphtalin und Kampfer — ausgeführt. Die nachstehenden Tabellen enthalten diese Versuche mit allen Versuchsresultaten. Wie aus der Zusammenstellung mit den Resultaten Allens hervorgeht, stimmen die Ergebnisse gut überein.

In diesen Tabellen ist t die Versuchstemperatur, g der Gewichtsverlust, v das hindurchgeleitete Luftvolumen, b der reduzierte Barometerstand, τ die Zimmertemperatur und p der berechnete Druck.

Aus den erhaltenen Werten und denjenigen Allen's wurden alsdann die beigegebenen Kurven konstruiert.

Naphtalin.

t	g	v	b	τ	Dauer des Versuchs	p	p nach Allen
35	0,0129	10 000	740	10	4h	0,195	0,21
55	0,0794	10 000	738	12	6h	1,21	1,26
75	0,3515	10 000	739	14	6h	5,37	5,43

Kampfer.

t	g	v	b	τ	Dauer des Versuchs	p	p nach Allen
30	0,0185	10 000	740	15	6h	0,24	0,26
75	0,4054	10 000	742	15	6h	6,41	6,70

Nachdem sich aus diesen Beobachtungen die Brauchbarkeit der Methode erwiesen hatte, wurden die folgenden Bestimmungen angestellt.

Quecksilberchlorid.

t	g	p
96,5	0,0119	0,087
110,5	0,0270	0,197
128	0,0912	0,67
140	0,1823	1,34
153,5	0,3796	2,78
164	0,6464	4,71
180,5	1,3644	9,86

Durch graphische Interpolation ergiebt sich dann:

t	p
100	0,10
110	0,19
120	0,38
130	0,77
140	1,35
150	2,37
160	3,87
170	6,20
180	9,75

Untersuchungen über den Dampfdruck des Quecksilberchlorids liegen aufserdem noch von Richter[1]) u. Stelzner[2]) vor, relative Bestimmungen, aus denen sich mit Hilfe einer aus meinen Werten gezeichneten Kurve die entsprechenden Dampfdrucke berechnen lassen, stammen von Arctowski[3]).

Richter hat nach der statischen Methode gearbeitet und folgende Resultate erzielt:

200°	20 mm
240°	130 „
265°	250 „
270°	370 „

Wie er aber selbst angiebt, erheben diese Werte auf Genauigkeit keinen Anspruch, zudem liegen sie oberhalb der Temperatur, bis zu welcher sich meine Messungen erstrecken.

Stelzner hat nach der dynamischen Methode in einer Form, wie sie in der Einleitung beschrieben worden ist, Bestimmungen ausgeführt.

[1]) Richter, Berichte XIX, 1886, S. 1057 ff. — [2]) Stelzner, Inaug.-Diss. Erlangen 1901. — [3]) Arctowski, Zeitschr. für anorg. Chemie 7, 1894, S. 167.

Die zur Vergleichung zu benutzenden Werte

t	p	p (a. d. Kurve)
170,6°	6,0	6,20
175°	7,7	7,8

stimmen mit meinen Ergebnissen gut überein.

Arctowski bestimmte zwar nicht den Dampfdruck selbst, sondern den Gewichtsverlust, den eine Substanz bei einer bestimmten Temperatur dadurch erleidet, dafs Luft von dieser Temperatur mit konstanter Geschwindigkeit über die zu untersuchende Substanz geleitet wird. Der von ihm benutzte Apparat bestand ebenfalls aus einem Luftbad, in welchem sich eine mit Substanz gefüllte Krystallisationsschale befand.

Da nun die Dauer der Versuche stets die gleiche, so wird auch immer das gleiche Luftvolumen hindurchgeleitet. Es ergiebt sich dann aus den Beziehungen

$$p = \frac{R g T}{m v}$$

und

$$p' = \frac{R g' T}{m v}$$

durch Division

$$\frac{p}{p^1} = \frac{g}{g'},$$

d. h. die Gewichtsverluste sind in diesem Falle den Drucken proportional. Kennt man also einen Druck p, so kann man andere Druckwerte $p_1 p_2$ u. s. w. aus den entsprechenden Gewichtsverlusten $g_1 g_2$ u. s. w. berechnen.

Aus der für meine Ergebnisse gezeichneten Kurve wurde daher für 125° der Wert 0,51 mm entnommen und die Dampfdrucke nach den von Arctowski erhaltenen Ergebnissen berechnet.

Die nachfolgende Tabelle enthält die in dieser Weise berechneten Drucke; zur Vergleichung sind die aus der Kurve interpolierten Werte beigefügt.

t	g	p (berechnet)	p (a. d. Kurve)
56,5	0,0011	0,002	—
60,75	0,0021	0,0038	—
64,5	0,0039	0,007	—
79	0,0089	0,016	—
99	0,0512	0,09	0,088
113	0,1446	0,26	0,25
125	0,2800	0,51	0,51

Durch graphische Interpolation ergiebt sich dann auch für Temperaturen unter 100°:

t	p
60	0,003
70	0,01
80	0,02
90	0,05
100	0,10
110	0,19
120	0,38
130	0,77
140	1,35
150	2,37
160	3,87
170	6,25
180	9,80

Quecksilberbromid.

Aus den Messungen ergab sich:

t	g	p
58	0,0072	0,04
106	0,0237	0,13
124	0,0894	0,49
140	0,2406	1,32
163	0,8113	4,45
178	1,704	9,30

Durch graphische Interpolation ergiebt sich dann:

t	p
90	0,045
100	0,09
110	0,18
120	0,31
130	0,72
140	1,33
150	2,30
160	3,65
170	6,30
180	9,80

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die von Stelzner und Arctowski erhaltenen Werte:

t	p (St.)	p (N.)
170,4	6,1	6,4
174,5	7,5	7,95
182,9	11,3	11,4

Als Ausgangswert wurde aus der Kurve für 126,5° der Wert 0,52 mm entnommen und die Werte von Arctowski berechnet.

t	g	p (A.)	p (N.)
97,5	0,0101	0,07	0,07
105	0,0182	0,128	0,13
110	0,0275	0,195	0,18
126,5	0,0732	0,52	0,52

Quecksilberjodid.

Die Messungen ergaben folgende Werte:

t	g	p
96,5	0,0041	0,018
116	0,0214	0,09
128,5	0,0516	0,22
140	0,1036	0,45
153,5	0,2119	0,92
163,5	0,3728	1,63
180,5	0,8268	3,58

Durch graphische Interpolation ergiebt sich:

t	p
100	0,023
110	0,061
120	0,125
130	0,25
140	0,45
150	0,79
160	1,34
170	2,30
180	3,51

Die Messungen von Stelzner beginnen erst bei 191,3°, die Kurve geht aber gut in den für diese Temperatur angegebenen Wert 6,2 über.

Von Arctowski stammen folgende Werte:

t	g	p (berechnet)	p (durch Interpol.)
80	0,0006	0,004	—
87	0,0018	0,011	—
98	0,0033	0,02	0,02
103	0,0070	0,042	0,03
109	0,0096	0,057	0,06
119,5	0,020	0,119	0,12
121,5	0,022	0,13	0,14
130	0,042	0,25	0,25 [1])

[1]) Dieser Wert war der Kurve entnommen.

Entnehmen wir dieser Tabelle durch Interpolation die Werte für 80^0 und 90^0, so ergeben sich:

t	p
80	0,004
90	0,013
100	0,023
110	0,061
120	0,125
130	0,25
140	0,45
150	0,79
160	1,34
170	2,30
180	3,51

Quecksilberchlorür.

Die von E. Merck bezogene Substanz bildete ein feines Pulver, das in dem Untersuchungsrohr sich so fest zusammenballte, dafs Luft nicht hindurchgeleitet werden konnte. Das Salz wurde daher in Pastenform gepreſst und nachher zerkleinert. Mit dieser zerkleinerten Substanz wurden die nachfolgenden Versuche angestellt.

t	g	p
138	0,0086	0,36
150,5	0,0166	0,07
180,5	0,1099	0,46

Ich lasse hier auch gleich die Bestimmungen von Arctowski[1]) folgen. Als Ausgangswert für die Berechnung diente für $t = 175$ der Wert $p = 0{,}35$.

t	g	p (berechnet)	p (aus der Kurve)
86,5	0,0005	0,0032	—
90,75	0,0009	0,0058	—
98,5	0,0013	0,0083	—
108,25	0,0016	0,0102	—
120,25	0,0025	0,016	—
122,75	0,0028	0,0179	—
131	0,0036	0,0230	—
152	0,014	0,089	0,08
171	0,045	0,288	0,30
175	0,055	0,35	0,35
175,25	0,058	0,37	0,38

[1]) Arctowski, Zeitschr. für anorg. Chemie 12, 1896. S. 417 ff.

Durch graphische Interpolation ergiebt sich dann:

t	p
90	0,004
100	0,0089
110	0,011
120	0,0160
130	0,0227
140	0,038
150	0,07
160	0,15
170	0,27
180	0,45

Hierbei seien einige Versuche erwähnt, die sich auf die Dissociation des Quecksilberchlorürs bezogen. Um dieselbe festzustellen, wurde zunächst ein blankes Kupferblech in das Abzugsrohr gebracht, wo es von Hg_2Cl_2-Dämpfen umspült war. Das Kupferblech amalgamierte sich sofort, ein Versuch mit Hg_2Cl_2-Dämpfen zeigte dieselben Erscheinungen. Kupfer eignet sich demnach nicht zur Feststellung der Dissociationserscheinungen. Es wurde daher der Versuch mit Blattgold wiederholt. Bei 138° zeigt dasselbe selbst nach stundenlanger Berührung mit Hg_2Cl_2-Dämpfen keine Veränderung, bei 150,5° sieht man unter der Lupe kleine Spuren, bei 180° deutliche Kennzeichen der eingetretenen Amalgamierung. Quecksilberchlorür dissociiert also schon bei so verhältnismäfsig niedrigen Temperaturen.

Jod.

Bekanntlich findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verdampfung des Jods statt. Es war daher schwierig, sichere Bestimmungen nach der benutzten Methode zu erhalten, da es nicht zu vermeiden war, dafs während der Vorbereitungen zum Versuch und nach Beendigung desselben eine Verdampfung der Substanz stattfand, was sich an der Färbung der Korken, mit denen die Röhre während der Wägung verschlossen war, zeigte. Diesen Fehler suchte ich dadurch zu vermeiden, dafs zunächst sofort nach der Wägung der Versuch begonnen wurde, nach Beendigung desselben wurde die Röhre mit Korken, deren Gewicht bekannt war, verschlossen und gewogen. Die Differenz beider Gewichte ergab das in Rechnung zu bringende Gewicht.

Die Bestimmung bei 0° wurde in einem Topfe, der mit Eis gefüllt war, so dafs der ganze Apparat von Eis umgeben war, ausgeführt.

Es ergaben sich folgende Werte:

t	g	p
0	0,0013	0,01
18,5	0,0249	0,19
40	0,1484	1,16

Durch graphische Interpolation erhalten wir:

t	p
0	0,01
10	0,06
20	0,25
30	0,60
40	1,16

Die Bestimmungen von Stelzner beginnen bei 65,6°, die aus meinen Werten gezogene Kurve geht in die seinige gut über.

Arctowski[1]) hat ebenfalls Untersuchungen über das Jod angestellt, durch Vergleich mit den Werten von Ramsay und Young[2]) hat er auch die Dampfdrucke selbst angegeben. Aus meiner Kurve habe ich für 35,25° als Ausgangswert 0,80 entnommen. Die nachfolgende Tabelle enthält sowohl die von Arctowski angegebenen Werte als auch die berechneten und aus meiner Kurve sich ergebenden.

t	y	p (berechnet)	p (aus der Kurve)	p (nach A.)
13	0,005	0,10	0,10	0,10
35,25	0,040	0,80	0,80	—
41	0,069	1,28	1,25	1,4
56	0,173	3,56	3,50	3,7
63,75	0,262	5,24	5,50	—
72	0,401	8,02	9,75	8,6
83,5	0,857	17,14	18,4	—
97,5	1,729	34,58	—	—
106	2,970	59,40	—	—

Die nachfolgende Tabelle enthält die durch Interpolation erhaltenen Werte; zum Vergleich sind die entsprechenden Werte von Stelzner, Arctowski und Ramsay u. Young beigefügt.

t	p (Arctowski)	p (Ramsay u. Young)	p (Stelzner)	p (aus der Kurve)
0	—	—	—	0,01
10	—	—	—	0,06
20	0,26	—	—	0,25
30	0,60	—	—	0,60
40	1,25	—	—	1,16
50	—	—	—	2,35
60	—	5,1	4,4	4,42
70	—	8,45	8,4	8,35
80	—	15,4	15,1	15,9
90	—	—	27,0	—
100	—	—	47,5	—

[1]) Arctowski, Zeitschr. für anorg. Chemie **12**, 1896, S. 427. — [2]) Vergl. Landolt u. Börnsteins Tabellen S. 74.

Anthracen.

Es ergaben sich folgende Werte:

t	g	p
96,75	0,0015	0,17
128,5	0,0324	0,36
140	0,0460	0,51
153,5	0,1208	1,33
163,5	0,1944	2,14

Diesen Beobachtungen schliefsen sich die Werte Stelzners nicht an, dies findet vielleicht seinen Grund darin, dafs ich ein anderes Präparat benutzte, das von Verunreinigungen durch Chrysogen frei war.

Durch graphische Interpolation ergiebt sich:

t	p
100	0,04
110	0,13
120	0,22
130	0,38
140	0,57
150	1,07
160	1,80

Benzoesäure.

Aus den Messungen ergab sich:

t	g	p
60	0,0069	0,11
75,4	0,0116	0,19
96	0,0567	0,91
110	0,2325	3,74

Weitere Beobachtungen an Benzoesäure liegen von Stelzner und Kahlbaum vor, diejenigen Stelzners beginnen jedoch erst bei 168°, diejenigen Kahlbaums bei 120°, eine Ausdehnung meiner Versuche über 120° war nicht möglich, da die Substanz dann flüssig ist und die benutzte Methode für Flüssigkeiten zu kleine Werte liefert, wie Versuche mit flüssigem Naphtalin ergeben haben.

Durch graphische Interpolation ergiebt sich:

t	p
60	0,11
70	0,16
80	0,30
90	0,60
100	1,40
110	3,74

Arsenige Säure.

t	g	p
129	0,0000	0,00
153,5	0,0021	0,01
165	0,0054	0,027

Eine Vergleichung mit den von Stelzner erhaltenen Werten war nicht möglich, da dessen Untersuchungen erst bei 240,6° beginnen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Dampfdrucke der Quecksilbersalze und des Jods, sowie die von Stelzner für dieselben Substanzen bei höheren Temperaturen erhaltenen Werte zusammengestellt.

t	p				
	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	Hg_2Cl_2	J_2
0	—	—	—	—	0,01
10	—	—	—	—	0,06
20	—	—	—	—	0,25
30	—	—	—	—	0,60
40	—	—	—	—	1,16
50	—	—	—	—	2,35
60	0,003	—	—	—	4,42
70	0,01	—	—	—	8,35
80	0,02	—	—	—	15,9
90	0,05	0,045	—	0,004	27
100	0,10	0,09	0,023	0,0089	47,5
110	0,19	0,18	0,061	0,011	77,2
120	0,38	0,31	0,125	0,016	116,5
130	0,77	0,72	0,25	0,0227	168,1
140	1,35	1,33	0,45	0,038	231,5
150	2,37	2,30	0,79	0,07	307
160	3,87	3,65	1,34	0,15	412,2
170	6,25	6,30	2,30	0,27	530
180	9,80	9,80	3,51	0,45	687,2
190	15,7	15,8	6,1	—	—
200	23,8	24,1	9,4	—	—
210	36,7	36,8	14,0	—	—
220	55,5	54,1	21,1	—	—

t	p				
	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	Hg_2Cl_2	J_2
230	81,9	78,2	32,4	—	—
240	119,2	110,4	48,1	—	—
250	167,1	150,7	70,1	—	—
260	235,5	199,9	97,9	—	—
270	331,1	252,9	126,8	—	—
280	447,0	334,2	162,1	—	—
290	579,5	411,8	204,7	—	—
300	643,7	510,8	256,4	—	—
310	—	631,2	317,3	—	—
320	—	761,2	392,9	—	—
330	—	—	480,1	—	—

Resultate.

1. Die in Anwendung gebrachte Methode liefert richtige Werte, wie ein Vergleich mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten ergiebt.
2. Die aus den Zahlenwerten erhaltenen Kurven sind denjenigen ähnlich, die man bei Flüssigkeiten erhält; sie zeigen alle den Verlauf einer Exponentialfunktion.
3. Die Dampfdrucke gehorchen auch bei festen Körpern nicht dem Daltonschen Gesetz, d. h. die Dampfdruckkurven der einzelnen Substanzen laufen einander nicht parallel.
4. Bei den Halogensalzen des Quecksilbers ist der Dampfdruck um so kleiner, je gröfser das Molekulargewicht ist, dies entspricht den Verhältnissen bei den Halogenen, sowie bei den homologen Reihen der Alkohole, Ester und organischen Säuren.
5. Die Dissociation des Quecksilberchlorürs beginnt bereits bei etwa 150^0.

Zum Schlufs ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann, für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielseitige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt, der mir jederzeit mit Rat und That zur Seite stand, sowie den Herren Privatdozenten Dr. Müller und Dr. Wehnelt bin ich für ihr Interesse zu grofsem Danke verpflichtet.

Vita.

Natus sum Gustavus Niederschulte Berolinensis a. d. VI. Kal. Majae a. MDCCCLXXIII patre Friderico matre Ottilia e gente Pietsch. Fidei addictus sum evangelicae. Litterarum elementis imbutus Berolini gymnasium reale Sophiae frequentavi. Testimonium maturitatis adeptus studiis rerum naturalium imprimis physicis et mathemathicis me dedi in universitate Berolinense tum Erlangense. Collegiis exercitationibusque interfui virorum doctissimorum et illustrissimorum: Blasius, Ebbinghaus, Fuchs, Gabriel, Gordan, Hensel, Knoblauch, Kundt, Landolt, Lenk, Noether, Paulsen, Schlesinger, G. C. Schmidt, Schwarz, Warburg, E. Wiedemann.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.